

ROOM TEMPERATUREECURABLE COMPOSITION

Patent number: JP55021453
Publication date: 1980-02-15
Inventor: TANI NOBUTAKA; MITA TETSUO; ISAYAMA KATSUHIKO
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- **International:** C08L71/00; C08L83/04; C08L71/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L71/00; C08L83/04
- **European:**
Application number: JP19780094369 19780801
Priority number(s): JP19780094369 19780801

Report a data error here

Abstract of JP55021453

PURPOSE: To provide the title composition useful as elastic sealants, comprising, as active ingredients, both an organic silicone polymer and a silicon group-contg. polyether capable of curing at room temperature into a rubbery material on contact with water. **CONSTITUTION:** The objective composition comprising A) a polyether with a molecular weight of 500-15,000 having chemically bonded recurring units containing one or more hydrolysable silicon groups, with its main chain expressed by the formula I (R is a divalent alkylene), and B) an organic silicone polymer whose recurring units are expressed by the formula II (R<1> and R<2> are each H or 1-12C organic group). The component B) is preferably a polymer at least part of which contains hydrolysable silicon groups and having a polymerization degree of 20,000- 50,000. As the hydrolysable silicon group in the component A), that of formula III (R<3> is 1-12C monovalent hydrocarbon, X is H, halogen, alkoxy, etc.) is desired.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-21453

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 83/04
71/00

識別記号

庁内整理番号
7167-4 J
7919-4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 室温硬化性組成物

3

⑯ 特 願 昭53-94369
⑯ 出 願 昭53(1978)8月1日
⑯ 発 明 者 谷 紋 孝
神戸市垂水区塩屋滝ヶ平96-1
三育荘
⑯ 発 明 者 三田哲男
神戸市兵庫区荒田町4丁目54-

⑯ 発 明 者 諫山克彦
神戸市垂水区本多間5-1162
-304号
⑰ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社
大阪市北区中之島3丁目2番4
号
⑱ 代 理 人 弁理士 浅野真一

要 約

明 細 書

1. 発明の名称 室温硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有し主鎖が本質的に式 $-R-O-$ (R は2価のアルキレン基) で示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものであつて且つ分子量が500~15,000であるポリエーテルと

(B) 繰り返し単位が式 $\left[\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ Si-O \\ | \\ R^2 \end{array} \right]_n$ (R^1 ,

R^2 は水素または炭素数1~12の有機基) で示される有機シリコン重合体を含有する室温硬化性組成物。

- (2) 有機シリコン重合体の少なくとも一部が加水分解性珪素基を含有する重合体である特許請求の範囲第1項記載の室温硬化性組成物。

- (3) 加水分解性珪素基が珪素原子に結合したハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、

アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノキシ基およびメルカプト基より選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第1項または第2項記載の室温硬化性組成物。

- (4) 有機シリコン重合体の重合度2~50,000である特許請求の範囲第1項または第2項記載の室温硬化性組成物。

- (5) 加水分解性珪素基が

式 $X_n-Si \begin{array}{c} R^3 \\ | \\ R^4 \end{array}$ (ここで R^3 はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数1~12の1価の炭化水素基、 X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基より選ばれる基、 n は0.1または2の整数、および n は0または1の整数) で示される特許請求の範囲第1項記載の室温硬化性組成物。

- (6) X が $(CH_2O)_m$ である特許請求の範囲

第5項記載の室温硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水分に触れるとゴム様物質へと室温硬化しうる珪素基含有ポリエーテルと、有機シリコン重合体とを有効成分として含有する組成物に関する。

本発明者らは、既に湿分硬化性珪素基を有するポリエーテルが密封材として有用であることを見出し、その製造法、組成物につき先に提案した。

湿分硬化性珪素基を有するポリエーテルを主成分とする室温硬化性密封材は、安価で優れた性能を有しているが、配合組成、硬化条件によつては硬化後も表面に粘着性（タック）が残ることがある。このように表面に粘着性が残留していると、塵、土砂などが付着し外觀を損うことになり好ましくない。

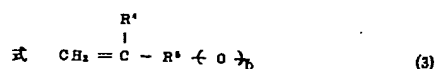
本発明者らは、この点を改良すべく種々検討した結果、湿分硬化性珪素基を有するポリエーテルの優れた性質を損なうことなく、改良する

リエーテルとは主鎖が本質的に $-R-O-$ (R は2価のアルキレン基) で示される化学的に結合した繰り返し単位を有するものであつて且つ分子量が500~15,000であるポリエーテルからなり、1分子中に少なくとも1個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する重合体である。ここで、本質的に $-R-O-$ 単位を有するものとは、後記するごとくポリエーテルの製造方法によつては少量の他の結合単位を含みうることを示す。珪素原子に結合した加水分解性基としては、代表的には前記の加水分解性基と同様のものが挙げられる。

室温硬化性珪素基を有するポリエーテルは公知の種々の方法でも製造しうるが、好ましくは

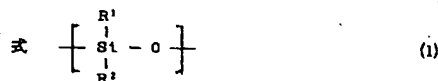


(R^1 は前記加水分解性官能基) の水素化珪素化合物と、



特開昭55-21453(2)

方法を見出し、本発明に到達した。すなわち、



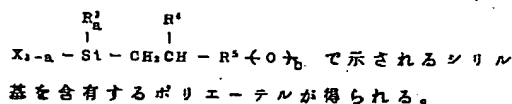
{ ここで R^1 , R^2 は水素あるいは炭素数1~12の有機基 }

で示される単位からなる有機シリコン重合体および/または、(1)式で示される単位からなる有機シリコン重合体の末端および/または主鎖中の珪素原子に、ハイドライド基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノキシ基およびメルカプト基より選ばれる少なくとも1つの加水分解性官能基が結合した有機シリコン重合体を、湿分硬化性珪素基を有するポリエーテルに配合することにより、硬化物の表面が疎水性の有機シリコン重合体により改良され、硬化後のタックが解消される。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明において室温硬化性珪素基を有するポ

{ R^1 は水素又は炭素数1~20の1価の有機基、
 R^2 は炭素数1~20の2価の有機基、
 n は0又は1の整数 }

の末端オレフィン基を有するポリエーテルとを反応させる事により末端に



この種のポリエーテルは具体的には特開昭50-15496, 特開昭50-149797, 特開昭52-49174, 特開昭52-71411, 特開昭52-71412に既に提案した方法により得る事が出来る。その他種々の方法が考えられるが本発明はいずれの方法によつて得られた末端オレフィン基を有するポリエーテルをも使用しうる。

式(2)に示される水素化珪素化合物において、 R^1 はアルキル基およびアリール基より選ばれた1価の炭化水素基である。水素化珪素化合物を具体的に例示するとトリクロルシラン、メチル

ジクロロシラン、ジメチルクロロシランおよびフエニルジクロロシランの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびフエニルジメトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシランおよびフエニルジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシランおよびビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランの如きケトキシメートシラン類などが挙げられる。特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

ハロゲン化シラン類を反応させる事により得られるハロゲン化珪素末端重合体は空气中に暴露されると水分により加水分解を受けて塩化水素を発生しながら常温にて速やかに硬化する。塩化水素による刺激臭や腐蝕に問題がある場合は、ヒドロシリル化反応後更にハロゲン官能基を他の加水分解性官能基に変換すれば好ましい。

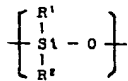
たアルコール類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行う事ができ好ましい結果が得られる。同様に酢酸およびプロピオン酸の如きカルボン酸類；N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンの如きヒドロキシルアミン類；N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、ピロリジンの如き1級および2級アミン類；アセトアミド、ホルムアミドの如き窒素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する酸アミド類；アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；ノ-オクタルメルカプタン、ヒ-ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類とオルトギ酸エステル類又はエポキシ化合物類とを組合わせた反応系を使用すれば、それぞれアシルオキシ基、アミノオキシ基、アミド基、酸アミド基、ケトキシメート基、およびメルカプト基に一部分変換させる事ができ、他の部分はオルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシンド基

ポリマーが得られる。変換しうる加水分解性官能基としては、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基などが挙げられる。ハロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えば、アルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールおよびフェノールなどの如き、アルコール類およびフェノール類、②アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシンド類；③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどの如きオルトギ酸エステル類；④エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類；などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。特に①と③を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、①と④を組み合わせ

に変換させる事ができる。上述した如くハロゲン官能基の場合にだけ、他の加水分解性官能基に変換するだけでなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用する事も可能である。

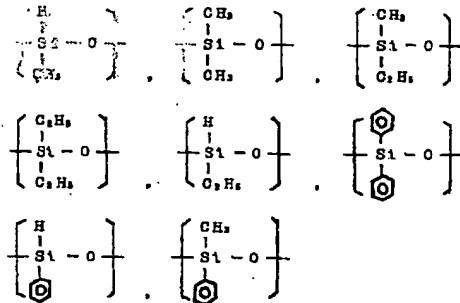
本発明に使用する珪素末端ポリエーテルは、大気中に暴露されると水分の作用により、3次的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。硬化速度は大気温度、相対湿度、および加水分解性基の種類により変化する。使用するにあつては、特に加水分解性基の種類と充分考慮する必要がある。加水分解性基として、既に述べたように種々のものが使用されるが、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の中でもメトキシ基が更に好ましい。又、本発明の珪素末端ポリエーテルは実際に使用する時まで水と接触しないような無水の状態で保存した方が好ましい結果が得られる。

本発明に使用される有機シリコン重合体は式(1)



(1)

であらわされる構造単位を有するシリコン重合体で、 R^1 、 R^2 は水素あるいは、炭素数1～12の有機基であり、その代表例としては、



などを構造単位とする単独あるいは共重合体があげられるが、これらに限定されるわけではない。

さらに本発明に用いられる有機シリコン重合体としては、上に述べたシリコン重合体の末端

の接着性を低下させることがあり、配合量が制限されることがある。

一方、湿分硬化性官能基を含む有機シリコン重合体を用いると、接着性を低下させることもなく、場合によっては接着性が向上する。

湿分硬化性シリル官能基を末端に有するポリエーテルと有機シリコン重合体との配合割合は、有機シリコン重合体が湿分硬化性官能基を含む場合は該ポリエーテル99.99～0.01重量部に対し0.01～99.9重量部の範囲から任意に選ぶことができるが、湿分硬化性官能基を含まない有機シリコン重合体を用いる場合は前記の理由によりその配合量は、該ポリエーテル99.99～5.0重量部の範囲から選ぶのが好ましい。

本発明に用いる有機シリコン重合体としては一種類のみを用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

本発明の組成物を硬化させるにあつては、シラノール縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒を使用する場合は、アルキルチタ

および／または主鎖中の珪素原子に少くとも1つの湿分硬化性の官能基が結合した有機シリコン重合体を使用することができる。湿分硬化性官能基の代表例としてはハイドライド基、ハロゲン基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノキシ基およびメルカプト基があげられる。有機シリコン重合体に導入される湿分硬化性官能基の数は任意であり、これらの官能基は一種類であつてもよいし二種類以上を用いてもよい。

本発明に使用される有機シリコン重合体は直鎖状であつてもよいし、網状あるいは三次元構造を有していてもよくその重合度は2～50,000までの任意のものを選ぶことができるが液体であることが望ましい。

本発明には上述のごとく、湿分硬化性官能基を含むシリコン重合体、含まない重合体、のいずれを用いてもよいが、湿分硬化性官能基を含まない重合体は、大量に用いた場合、被着体と

ン酸塩；有機珪素チタン酸塩；オクテル酸錫、ジブチル錫ラウレートおよびジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレートなどの如きカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどの如きアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒など公知のシラノール縮合触媒が有効に使用される。これら縮合触媒の量は珪素末端ポリエーテルに対し、0～10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Xとして、アルコキシ基が使用される場合にはこの重合体のみでは硬化速度が遅いので、縮合触媒を使用する事が好ましい。この場合、縮合触媒としては錫のカルボン酸塩が特に好ましい。

本発明の珪素末端ポリエーテルは、種々の充填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フェュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム；ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベン

トナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスパルーン、などの如き充填剤；石棉、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が使用できる。

これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を珪素末端ポリエーテル100重量部に対し、1~100重量部の範囲で使用すれば、好ましい結果が得られる。又、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスパルーンなどから選ばれる充填剤を珪素末端ポリエーテル100重量部に対し5~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明における配合組成物では充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの如き接着付与剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などの如き、添加剤も任意に使用される事も包含される。

本発明における組成物においては、1液組成物および2液組成物のいずれも可能である。2液組成物として使用する場合には、例えば珪素末端ポリエーテル、有機シラン重合体、充填剤および可塑剤から成る成分と充填剤、可塑剤および縮合触媒からなる成分とにわけ、使用直前に両成分を混合し使用すれば良好な結果が得られる。1液組成物として使用する場合には、珪素末端ポリエーテル、有機シラン重合体、充填剤、可塑剤および縮合触媒を充分脱水乾燥してから水分非存在下で混合し、カートリッジなどに保存しておけば保存安定性良好な1液組成物としても使用可能である。

本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きく出来たり、多量の充填剤を混入出来たりするのでより有効である。該可塑剤としては、一般によく使用されているものである。例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如き、フタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如き、グリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き、脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；塩素化パラフィンなどの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用出来る。可塑剤量は、珪素末端ポリエーテル100

本発明において得られる組成物は1液および2液の弾性シーラントとして特に有用であり、建築物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりて、ガラス、磁器、木材、金属、樹脂成型物などの如き広範囲の基質に密着するので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。更に、又食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

以下具体的に実施例を挙げて述べる。

実施例1

平均分子量8700，末端基として

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2\text{O})_8 - \text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{O} - \end{array}$$
 基を全末端基のうち80%有するポリプロピレンオキシド100重量部に対し、ジオクチルフタレート22重量部、脂肪酸処理炭酸カルシウム65重量部、軽質炭酸カルシウム55重量部、酸化チタン15重量部、水添ヒマシ油3重量部、カーボンブラ

ック0.5重量部、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)1重量部、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール0.5重量部を加え、三本ペイントロールで混合して主剤を作製した。これと別にジオクチルフタレート8重量部、酸化チタン12重量部、活性亜鉛華3重量部、ジブチル錫フタレート2重量部を加え三本ペイントロールで混合し硬化剤を作製した。

有機シリコン重合体としてポリジメチルシロキサン(1000センチストークス)と、ポリジメチルシロキサンのメチル基の一部が水素に置換されたメチルヒドロジェンシリコンオイル(100センチストークス)を用い、先に作製した主剤と硬化剤を10:1の混合比で混合して硬化させる際に、これらの有機シリコン重合体を同時に混合して硬化物を得た。硬化後23℃で24時間を経た硬化物の粘着性(タック)を指触により測定した。結果を下表に示す。

有機シリコン重合体	有機シリコン重合体の混合量			
	0	2	5	10
ポリジメチルシロキサン	△	△~○	○	◎*
メチルヒドロジェンシリコン油	△	△~○	○	硬化せず X

指触によるタックの基準

- X ベトつきがひどい
- △ ベトつく
- ほとんどベトつきがない
- ◎ 全くベトつかない

* 強度の低下が見られる

なお、有機シリコン重合体の混合量は、主剤100重量部に対する重量部である。

実施例2

両末端がヒドロキシ基であるポリジメチルシロキサン(重合度約400)を、実施例1で用いた主剤と三本ペイントロールでよく混合し、硬化剤と混合して硬化させた。23℃で硬化させ24時間経過後の硬化物のタックを指触により測定した。結果を下表に示す。

	主剤と有機シリコン重合体の混合比(重量比)				
	100/0	97/3	94/6	88/12	70/30
タック	△	△~○	○	◎	◎

次にJIS-A-5757に従ってガラス板のH型試験片を作製し、23℃7日間硬化後の物性を測定した。

混合比	150%モジュラス (kg/cm ²)	破断強度 (kg/cm ²)	破断時伸び (%)	接着性
100/0	3.0	8.3	650	0
97/3	2.5	6.8	605	0
94/6	2.5	6.2	560	0
88/12	2.9	5.3	425	0
70/30	2.9	4.6	360	0

特許出願人 鐘南化学工業株式会社

代理人 井理士 浅野 真一